

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-98195

(43)公開日 平成5年(1993)4月20日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	録別記号	庁内整理番号	F1	技術表示箇所
C09D 5/24	PQW	7211-4J		
H01B 1/20		A 7244-5G		
13/00	503 Z	7244-5G		

審査請求 未請求 請求項の数8(全6頁)

(21)出願番号	特願平3-290524	(71)出願人	000006068 三ツ星ベルト株式会社 兵庫県神戸市長田区浜添通4丁目1番21号
(22)出願日	平成3年(1991)10月9日	(72)発明者	川原 正人 大阪市淀川区東三田2丁目30-9
		(72)発明者	佐用 浩一 神戸市灘区福住通8丁目2-17
		(72)発明者	後藤 和生 兵庫県尼崎市猪名寺2丁目6-25-805
		(72)発明者	野口 徹 神戸市東灘区深江本町2丁目8-14-101
		(72)発明者	山口 良雄 神戸市須磨区高倉台3丁目8-51-303

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 微粒子分散ペースト及びこれを用いた金属膜の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 特にセラミックス基材上へ強固に付着する電極、配線、回路等の導電膜を容易に作製でき、しかも低温で金属膜を作製できて基材や金属膜に損傷を与えにくい微粒子分散ペースト及びこれを用いた金属膜の製造方法を提供する。

【構成】 融解した結晶性高分子を蒸発固化させるかあるいは超急冷させることによって得られる熱力学的に不安定な高分子層2を作製し、この高分子層2の表面に金属層3を密着した後、上記高分子層2を該融解温度以下で加熱して高分子層2を安定化させることで金属層3から微粒子化した金属あるいは金属酸化物の微粒子4を高分子内に分散し、得られた高分子複合物5を有機溶剤に溶解させることにより該微粒子4を分散させる。



(2)

特開平5-98195

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 融解した結晶性高分子を蒸発固化させるかあるいは超急冷させることによって得られる熱力学的に不安定な高分子層を作製し、この高分子層の表面に金属層を密着した後、上記高分子層を該融解温度以下で加熱して高分子層を安定化させることで金属層から微粒子化した金属あるいは金属酸化物の微粒子を高分子内に分散し、得られた高分子複合物を有機溶剤に溶解させることにより該微粒子を分散させたことを特徴とする微粒子分散ペースト。

【請求項2】 溶解した結晶性高分子と、予め結晶性高分子中に分散させた金属あるいは金属酸化物の微粒子と、金属粉末とからなる請求項1記載の微粒子分散ペースト。

【請求項3】 結晶性高分子中に分散していた金属あるいは金属酸化物の微粒子が粒径300nm以下である請求項1または2記載の微粒子分散ペースト。

【請求項4】 微粒子化した金属酸化物がCu、Oである請求項1記載の微粒子分散ペースト。

【請求項5】 融解した結晶性高分子を蒸発固化させるかあるいは超急冷させることによって得られる熱力学的に不安定な高分子層を作製し、この高分子層の表面に金属層を密着した後、上記高分子層を該融解温度以下で加熱して高分子層を安定化させることで金属層から微粒子化した金属あるいは金属酸化物の微粒子を高分子内に分散させ、これにより得られた高分子複合物を有機溶剤に溶解することによって微粒子分散ペーストとし、これを基材の表面に塗布し、大気圧下あるいは減圧下にて加熱し、ペースト中の高分子を分解させることにより金属膜を作製することを特徴とする微粒子分散ペーストを用いた金属膜の製造方法。

【請求項6】 高分子複合物と金属粉末とを有機溶剤に溶解させた微粒子分散ペーストを用いる請求項5記載の微粒子分散ペーストを用いた金属膜の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は微粒子分散ペースト及びこれを用いた金属膜の製造方法に係り、詳しくは例えばセラミックス基板上へ塗布することにより電極、配線、回路等の導電膜が容易に作製できる微粒子分散ペースト及びこれを用いた金属膜の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 今日、導電性を有する機能性高分子として種々のものが開発されているが、その中でもP-アセチレン、P-パラフェニレン、P-パラフェニレンビニレン、P-チオフェン、P-アニリン、P-ピロール等に代表されるπ共役系電子を利用する高分子群があり、導電率 $1\sim 10^3$  S/cmとほぼ金属と同等になるものが知られている。一方、他の導電性を有する高分子材料としては、高分子マトリックスに金属粉、金属微粉、カ

2

ーボンブラック等の導電体を充填したものがあるが、その導電率は $10^{-1}\sim 1$  S/cmと低いものである。

【0003】ところが、上記導電性高分子は共役結合ができてしまうと、溶剤にも溶けず成形加工ができないため、導電膜を作製するのは困難であること、また空気中に長時間放置すると導電率が低下するといった大きな問題があった。また、他の導電膜を作製する方法としては、金属の真空蒸着法、スパッタ法、メッキ法、金属ペースト等によって基材上に金属膜を作っている。

10 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、従来の真空蒸着法、スパッタ法、メッキ法では比較的薄い金属膜を作製することができるが、厚い膜を形成することは不適切であり、基材との付着力も充分ではなかった。また、金属ペーストでは金属を溶かすための温度が高いため、使用できる基材が限られ、あるいは基材が熱で損傷したり、基材や金属膜がこれに生じた残留応力により外力を受けると破損しやすくなることがあった。本発明は、このような問題点を改善するものであり、特にセラミックス基板上へ強固に付着する電極、配線、回路等の導電膜を水素ガス等の還元性雰囲気中だけでなく大気中あるいは減圧中で容易に作製でき、しかも低温で金属膜を作製できて基材や金属膜に損傷を与えにくい微粒子分散ペースト及びこれを用いた金属膜の製造方法を提供する。

【0005】

【課題を解決するための手段】 即ち、本発明の特徴とするところは、融解した結晶性高分子を蒸発固化させるかあるいは超急冷させることによって得られる熱力学的に不安定な高分子層を作製し、この高分子層の表面に金属層を密着した後、上記高分子層を該融解温度以下で加熱して高分子層を安定化させることで金属層から微粒子化した金属あるいは金属酸化物の微粒子を高分子内に分散し、得られた高分子複合物を有機溶剤に溶解させることにより該微粒子を分散させた微粒子分散ペーストにある。また、本発明では溶解した結晶性高分子と、予め結晶性高分子中に分散した金属あるいは金属酸化物の微粒子と、金属粉末とからなる微粒子分散ペーストも含む。

【0006】また、他の特徴とするところは、融解した結晶性高分子を蒸発固化させるかあるいは超急冷させることによって得られる熱力学的に不安定な高分子層を作製し、この高分子層の表面に金属層を密着した後、上記高分子層を該融解温度以下で加熱して高分子層を安定化させることで金属層から微粒子化した金属あるいは金属酸化物の微粒子を高分子内に分散させ、これにより得られた高分子複合物を有機溶剤に溶解することによって微粒子分散ペーストとし、これを基材の表面に塗布し、大気圧下あるいは減圧下にて加熱し、ペースト中の高分子を分解させることにより金属膜を作製することを特徴とする微粒子分散ペーストを用いた金属膜の製造方法にもある。

50

(3)

特開平5-98195

3

【0007】即ち、本発明においては、図1より図4に示すように、高分子複合物を得る工程からなる。まず、第1に高分子層を熱力学的に不安定な状態に成形することである。これは具体的に言うと、結晶性高分子を真空中で加熱して融解し蒸発させて下地1の上に高分子層2を固化する真空蒸着方法、あるいは結晶性高分子を融解温度以上で融解し、この状態のまま直ちに液体窒素等に投入して急冷し、下地1の上に高分子層2を付着させる融解急冷固化方法などがある。

【0008】真空蒸着方法の場合には、通常の真空蒸着装置を使用して $10^{-4} \sim 10^{-6}$  Torrの真空度、蒸着速度 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}/\text{分}$ 、好ましくは $0.5 \sim 5 \mu\text{m}/\text{分}$ で、ガラス等の下地1の上に高分子層2を得ることができる。融解急冷固化方法では、結晶性高分子を融解し、該高分子固有の臨界冷却速度以上の速度で冷却し、高分子層2を得る。得られた高分子層2は熱力学的に不安定な状態におかれ、時間の経過につれて平衡状態へ移行する。

【0009】本発明で使用する結晶性高分子は、例えばナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12、ナイロン69、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリビニルアルコール、ポリフェニレンスルフィド（PPS）等である。

【0010】続いて、前記熱力学的に不安定にある高分子層6は、第3図に示すように、その表面に金属層3を密着させる工程へと移される。この工程では真空蒸着装置によって金属3を高分子層2に蒸着させるか、もしくは金属箔、金属板を直接高分子層2に密着させる等の方法で金属層3を高分子層2に積層させる。その金属材料としては銅、金、銀、白金、鉄、ニッケル、コバルト、スズ、亜鉛、セリウム、イットリウム等であり、特に銅がよい。

【0011】上記金属層3と高分子層2とが密着した複合物を、加熱して高分子層2を安定状態へ移行させる。この工程では前記金属層3の高分子層2を恒温槽中で結晶性高分子の融解温度以下において加熱する。その結果、第4図に示されるように金属層3の金属は、粒径 $300 \text{ nm}$ 以下、より好ましくは $100 \text{ nm}$ 以下の金属もしくは金属酸化物の微粒子4となって高分子層2内へ拡散浸透し、この状態は高分子層2が完全に緩和するまで続き、高分子層2に付着している金属層3はその厚さも減少して最終的に無くなる。（図3及び図4参照）従って、金属層3が全て金属もしくは金属酸化物の微粒子4となって高分子層2に分散するためには、その厚みを調節する必要がある。

【0012】前記微粒子4は金、銀、白金等の金属と、 $\text{Cu}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 等の金属酸化物を含んでいる。

【0013】尚、この工程で高分子層2を加熱すると、高分子層2が金属もしくは金属酸化物の微粒子4との相

4

互作用で固有の着色を示し、金属もしくは金属酸化物の微粒子4が高分子層2内へ浸透していることがわかる。また、この色は金属もしくは金属酸化物の種類、金属もしくは金属酸化物の粒子径、高分子の種類により変化する。このようにして得られた高分子複合物5は、図4に示すように微粒子4が独立した状態で分離分散している。

【0014】得られた高分子複合物5は、図5に示すように、メタクレゾール、ジメチルホルムアミド、シクロヘキサン、ギ酸等の有機溶剤に混合し溶解させ、微粒子4を均一に分散させたペーストにする。微粒子は粒径が小さく高分子との相互作用が存在するためにペースト中で高分子との分離、沈殿が生じない。この場合、微粒子の含有量は $5 \sim 80$ 重量%、好ましくは $20 \sim 60$ 重量%である。また、金属粉末を高分子複合物5とともに併用することができ、これによって抵抗値を下げるができる。ペーストの金属もしくは金属酸化物の微粒子4は、粒子径の大きい金属粉末の間隙やその周囲を包囲した状態で焼結して金属粉末間を連結させるために抵抗値が低下し、しかも金属粉末を基材に付着させる。この金属粉末は銅、金、銀、白金、鉄、ニッケル、コバルト、スズ、亜鉛、セリウム、イットリウム等であり、その添加量は $1 \sim 90$ 重量%で、粒径は $0.1 \sim 30 \mu\text{m}$ である。

【0015】このペースト6は、図6および図7に示すように、アルミナ、窒化アルミニウム、炭化珪素、窒化珪素、サイアロン、チタン酸バリウム、PBZT等からなる基材7に塗布した後、大気圧下あるいは減圧下にて加熱してペースト中の高分子を分解させることにより金属もしくは金属酸化物の微粒子4を焼結して基材7上に金属膜8を作製する。尚、ペースト6を基材7に塗布した後、乾燥しなくてもよいが、好ましくは高圧下で $50 \sim 200^\circ\text{C}$ で乾燥し溶剤を除去するほうがよく、更には $0.5 \sim 2$  Torrの減圧下 $150 \sim 200^\circ\text{C}$ で乾燥し溶剤を除去するとよい。また、加熱温度は微粒子4によって異なるが、 $\text{Cu}_2\text{O}$ の場合は $400 \sim 900^\circ\text{C}$ 、好ましくは $500 \sim 700^\circ\text{C}$ であり、通常の銅粉末を溶融させる温度よりはるかに低い。

【0016】

【作用】本発明のペースト6に含有している粒径 $300 \text{ nm}$ 以下の金属もしくは金属酸化物の微粒子4は、粒径が小さく高分子との相互作用が存在するためにペースト中で高分子との分離、沈殿が起こらず、また融点の低下によって低温で基材7と反応し、付着強度の大きな強固な金属膜8が得られる。つまり、このペースト6中の微粒子4は低温で溶融、焼結して金属膜を形成するため、基材7や金属膜8の熱による損傷が少なく、また熱応力が小さくて外力に対して破壊しにくい。しかも、微粒子4の含有量や塗布量を変えることによって、金属膜8の厚みを調整することができる。

(4)

特開平5-98195

5

【0017】更に、金属粉末を高分子複合物5とともに併用することができ、これによって抵抗値を下げるができる。これは、ペーストの金属もしくは金属酸化物の微粒子4を粒子径の大きい金属粉末の間隙やその周囲を包囲した状態で焼結して金属粉末間を連結させるために導電性を高めている。しかも、金属粉末を覆う微粒子4が基材7に付着するため、強固に基材7と反応する。このため、このペースト6は、例えばセラミックス基板上へ電極、配線、回路等の導電膜を容易に作製できる。

【0018】

【実施例】次に、本発明を具体的な実施例により更に詳細に説明する。

実施例1、比較例1～2

真空蒸着装置を用いて、ナイロン11のポリマーベレット5gをタングステンボード中に入れ、 $10^{-4}$  Torrに減圧する。次いで、電圧を印加してタングステンボードを真空中で加熱してポリマーを融解させ、取り付け台の上部に設置した下地（ガラス板）上に、 $10^{-4}$ ～ $10^{-5}$  Torrの真空中で約 $1\mu\text{m}/\text{分}$ の速度で厚さ約 $5\mu\text{m}$ の蒸着膜の高分子層を得た。この高分子層の分子量は前記ポリマーベレットの $1/2$ ～ $1/10$ 程度になっている。

【0019】更に、銅チップをタングステンボード中に入れて加熱融解して $10^{-4}$ ～ $10^{-5}$  Torrの真空中で蒸着を行って高分子層の上に銅蒸着膜を付着させた。これを真空蒸着装置から取り出し、 $120^{\circ}\text{C}$ に保持した恒温槽中に10分間放置して複合物を得た。その結果、この高分子複合物には $\text{Cu}_2\text{O}$ が40vol%含有し、その大きさは $1\sim 15\text{nm}$ であった。

【0020】上記高分子複合物をメタクレゾールに溶解させてペーストとし、これを基板（窒化アルミニウム）の $1\text{cm}^2$ の領域に塗布し、これを所定温度で10分間、減圧下で加熱して微粒子をメタライジングして金属膜を作製した。上記金属膜を入射角 $1.0^{\circ}$ の薄膜X線回折装置（理学電機社製RINR1200）を用いてX線回折パターンを測定した。図8に示すように、メタライジングした金属膜はナイロン11が存在せず、しかも微粒子の $\text{Cu}_2\text{O}$ が還元されてCuを生成し、結晶子サ

6

イズの大きい膜に成長していることが判る。

【0021】この金属膜の上に $2\text{mm}\times 2\text{mm}$ の大きさでハンダ付けした領域を2か所設けた。これらのハンダ付け部の間隔は $5\text{mm}$ である。また、このハンダ付け部に直径 $0.8\text{mm}$ のリード線を取り付けた。膜強度は基材とリード線の付着力をバネ計りで計測し、電気抵抗値はこの2本のリード線間をデジタルマルチメータにより測定した。この結果を表1に示す。

【0022】

10 【表1】

No.	実施例 1		
	1	2	3
加熱温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	500	700	900
保持時間 (分)	10	10	10
電気抵抗 ( $\Omega$ )	500	100	50
膜強度 (kgf)	2以上	2以上	2以上
基板との濡れ	良	良	良

【0023】また、比較例1として粒径 $5\mu\text{m}$ の銅粉を基板（窒化アルミ）の $1\text{cm}^2$ の領域にばらまき、所定温度で加熱したとき金属膜が形成されるか否かを観測した。更に、比較例2としてナイロン11のポリマーベレット30gをメタクレゾール50gに溶解させ、これに同じ粒径 $5\mu\text{m}$ の銅粉20gを混合してペースト化した。これを基板（窒化アルミニウム）の $1\text{cm}^2$ の領域に塗布し、これを所定温度で10分間、減圧下で加熱して金属膜が形成されるか否かを観測した。この結果を表2に示す。

【0024】

【表2】

(5)

特開平5-98195

7

8

	比較例 1				比較例 2	
No.	1	2	3	4	1	2
加熱温度 (℃)	500	700	900	1200	700	1200
保持時間 (分)	10	10	10	10	10	10
電気抵抗 (Ω)	∞	∞	∞	∞	∞	∞
膜強度	膜形成 せず	膜形成 せず	膜形成 せず	膜形成 せず	膜形成 せず	膜形成 せず
基板との濡れ	×	×	×	×	×	×

【0025】これによると、本発明のペーストでは500℃で加熱してもCu、Oの微粒子が基板上で熔融、焼結して金属膜が形成されたが、比較例の銅粉では1200℃で熔融したが、基板上で凝集して球形状となって基板に付着せず、濡れが悪いことが判った。

#### 【0026】実施例2

実施例1と同じ高分子複合物に比較例1に用いた粒径5μmの銅粉を25重量%添加し、これをメタクレゾールに溶解させてペーストとした。これを実施例1と同じように、これを基板（窒化アルミニウム）の1cm<sup>2</sup>の領域に塗布し、所定温度で10分間、減圧下で加熱して金属膜を作製した。この金属膜の特性を表3に示す。

#### 【0027】

【表3】

	実施例 2		
No.	1	2	3
加熱温度 (℃)	500	700	900
保持時間 (分)	10	10	10
電気抵抗 (Ω)	0.5	0.4	0.5
膜強度 (kgf)	2以上	2以上	2以上
基板との濡れ	良	良	良

【0028】この結果によると、実施例2のように銅粉を含有したペーストを用いても、銅粉の融点より低い温度で導電性があり膜強度の大きい金属膜を形成することで

きる。

#### 【0029】

【発明の効果】以上のように、本発明における微粒子化した金属もしくは金属酸化物を含有させた微粒子分散ペースト及びこれを用いた金属膜の製造方法では、微粒子の粒径が小さく高分子との相互作用が存在するためにペースト中で高分子との分離、沈澱が起こらず安定したものになり、またこのペースト中の微粒子が低温で熔融、焼結して基材上と反応し、付着強度の大きな強固な金属膜を形成するため、基材や金属膜の熱による損傷が少なく、また残留応力が小さくて外力に対して破壊しにくい。しかも、微粒子の含有量を変えることにより、膜の厚みを調整することができる。また、このペーストに金属粉末も含めることができこれによって抵抗値を下げ、しかも金属粉末を含む金属膜を強固に基材に付着することができる。特に、微粒子としてCu、Oを分散させたペーストでは、例えばセラミックス基材上へ電極、配線、回路等の導電膜が容易に作製できる効果がある。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】下地の上に高分子層を形成した後の状態を示す断面図である。

【図2】高分子層の上に金属層を付着させた状態を示す断面図である。

【図3】高分子層の表面に金属層を積層した積層物を加熱した後の状態を示す断面図である。

【図4】本発明において使用する高分子複合物の断面図である。

【図5】本発明の微粒子分散ペーストを容器に入れた状態を示す図である。

【図6】本発明の金属膜の製造方法であり、微粒子分散ペーストを基材の上に塗布した状態を示す図である。

【図7】本発明の金属膜の製造方法であり、基材の上に塗布した微粒子分散ペーストを加熱して金属膜を得た状

(6)

特開平5-98195

9

10

態を示す図である。

【図8】実施例1により得られた微粒子分散ペーストとこれを加熱して得られた金属膜との薄層X線回折パターン図である。

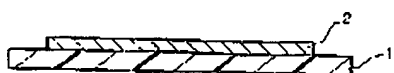
【符号の説明】

1 下地  
2 高分子層

\* 3 金属層  
4 微粒子  
5 高分子複合物  
6 ペースト  
7 基材  
8 金属膜

\*

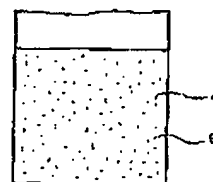
【図1】



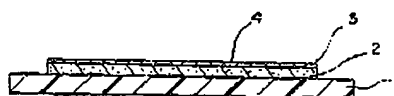
【図2】



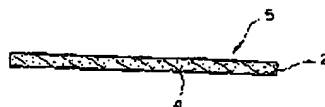
【図5】



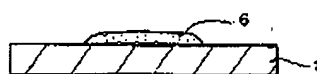
【図3】



【図4】



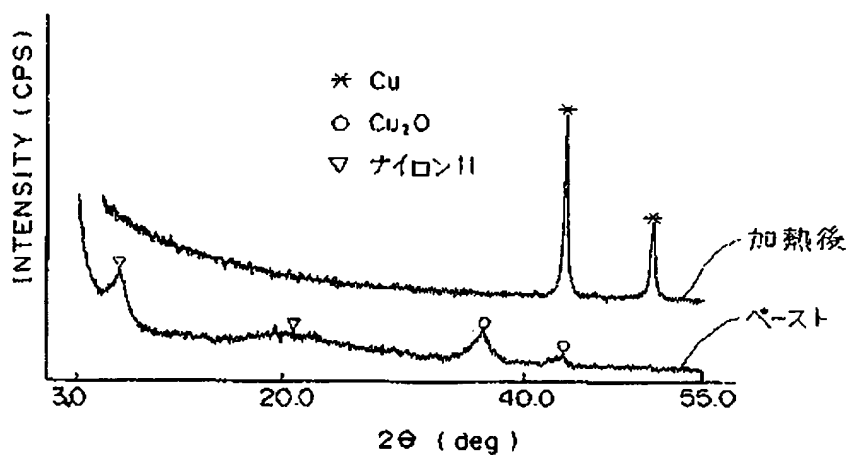
【図6】



【図7】



【図8】



フロントページの続き

(72)発明者 出来 成人

神戸市東灘区住吉台41-1-807

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-098195

(43)Date of publication of application : 20.04.1993

(51)Int.Cl.

C09D 5/24

H01B 1/20

H01B 13/00

(21)Application number : 03-290524

(71)Applicant : MITSUBOSHI BELTING LTD

(22)Date of filing : 09.10.1991

(72)Inventor : KAWAHARA MASATO

SAYO KOICHI

GOTO KAZUO

NOGUCHI TORU

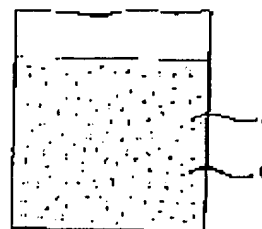
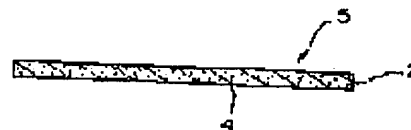
YAMAGUCHI YOSHIO

DEKI SHIGETO

**(54) FINE PARTICLE-DISPERSED PASTE AND PRODUCTION OF METALLIC FILM USING THE SAME PASTE****(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the subject paste capable of simply providing a conductive film by preparing a crystalline high polymer layer and then bringing a metallic layer into close contact with the surface of the high polymer layer and heating the layer to atomize the metal and dispersing the resultant fine particles of metal into the high polymer and then dissolving the dispersion into an organic solvent and decomposing the fine particles.

**CONSTITUTION:** A thermodynamically unstable high polymer layer 2 obtained by evaporating and solidifying or super-quenching a melted crystalline high polymer is prepared and a metallic layer 3 is brought into close contact with the surface of the high polymer layer 2 and then the high polymer layer 2 is heated at a temperature lower than the melted temperature. Thereby the high polymer layer 2 is stabilized to disperse fine particles 4 of the metal (oxide)



atomized from the metallic layer 3 in the high polymer and the resultant high polymer composite 5 is dissolved in an organic solvent and the fine particles 4 is dispersed to provide the objective paste.



\* NOTICES \*

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] or [carrying out the evaporation solidification of the dissolved crystalline polymer] -- or a thermodynamically unstable high polymer layer obtained by making it hyperquench, [produce and] Particles of metal or a metallic oxide atomized from a metal layer by heating the above-mentioned high polymer layer below by this melting temperature, and stabilizing a high polymer layer after sticking a metal layer to the surface of this high polymer layer are distributed in polymers, A particle \*\*\*\*\*-strike distributing these particles by dissolving an obtained polymers composite in an organic solvent.

[Claim 2] The particle \*\*\*\*\*-strike comprising according to claim 1:

A dissolved crystalline polymer.

Particles of metal or a metallic oxide beforehand distributed in a crystalline polymer.

Metal powder.

[Claim 3] The particle \*\*\*\*\*-strike according to claim 1 or 2 whose particle of metal or a metallic oxide which was being distributed in a crystalline polymer is the particle diameter of 300 nm or less.

[Claim 4] The particle \*\*\*\*\*-strike according to claim 1 whose atomized metallic oxide is  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

[Claim 5] or [carrying out the evaporation solidification of the dissolved crystalline polymer] -- or a thermodynamically unstable high polymer layer obtained by making it hyperquench, [produce and] Particles of metal or a metallic oxide atomized from a metal layer by heating the above-mentioned high polymer layer below by this melting temperature, and stabilizing a high polymer layer after sticking a metal layer to the surface of this high polymer layer are distributed in polymers, It is considered as a particle \*\*\*\*\*-strike by dissolving a polymers composite obtained by this in an organic solvent, A manufacturing method of a metal membrane using a particle \*\*\*\*\*-strike producing a metal membrane by applying this on the

surface of a substrate, heating under atmospheric pressure or decompression, and making polymers in a \*\*-strike disassemble.

[Claim 6]A manufacturing method of a metal membrane using the particle \*\*\*\*\*-strike according to claim 5 using a particle \*\*\*\*\*-strike which dissolved a polymers composite and metal powder in an organic solvent.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

## DETAILED DESCRIPTION

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] In this invention, the manufacturing method of the metal membrane which used a particle \*\*\*\*\*-strike and this is started, and it applies to up to a ceramics substrate in detail.

Therefore, conducting films, such as an electrode, wiring, and a circuit, are related with the manufacturing method of the metal membrane using an easily producible particle \*\*\*\*\*-strike and this.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although various things are developed today as a functional polymer which has conductivity, There is a polymers group using pi conjugated system electron represented by P-acetylene, P-Para Feni Wren, P-PARAFENIREMBINIREN, P-thiophene, P-aniline, P-pyrrole, etc. also in it, and what becomes almost equivalent to metal with the conductivity  $1 - 10^5 \text{ S/cm}$  is known. On the other hand, although there are some which filled up the polymers matrix with conductors, such as a metal powder, a metal fiber, and carbon black, as a polymer material which has other conductivity, the conductivity is as low as  $10^{-4} - 1 \text{ S/cm}$ .

[0003] However, since the above-mentioned conductive polymer would not melt into a solvent but the fabricating operation of it would be impossible if a conjugated bond is possible, producing a conducting film had the big problem that conductivity fell, when it was neglected in a difficult thing and the air for a long time. As a method of producing other conducting films, the metal membrane is made on the substrate with a metaled vacuum deposition method, a sputtering technique, plating, metal paste, etc.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]However, although the comparatively thin metal membrane could be produced in the conventional vacuum deposition method, a sputtering technique, and plating, it was unsuitable to have formed a thick film and adhesion force with a substrate was not enough, either. In metal paste, since the temperature for melting metal is high, the substrate which can be used is restricted, or if a substrate is damaged with heat or a substrate and a metal membrane receive external force with the remaining stress produced in this, it will become easy to damage. The electrode which this invention improves such a problem and adheres firmly to especially up to a ceramics substrate, The manufacturing method of the metal membrane using the particle \*\*\*\*\*-strike and this which can be decompressing conducting films, such as wiring and a circuit, among the atmosphere even if it is not among the reducing atmosphere of hydrogen gas etc., can produce them easily, can moreover produce a metal membrane at low temperature, and can do damage to neither a substrate nor a metal membrane easily is provided.

[0005]

[Means for Solving the Problem]or [ namely, / that a place by which it is characterized / of this invention / carries out the evaporation solidification of the dissolved crystalline polymer ] -- or a thermodynamically unstable high polymer layer obtained by making it hyperquench, [ produce and ] Particles of metal or a metallic oxide atomized from a metal layer by heating the above-mentioned high polymer layer below by this melting temperature, and stabilizing a high polymer layer after sticking a metal layer to the surface of this high polymer layer are distributed in polymers, It is in a particle \*\*\*\*\*-strike which distributed these particles by dissolving an obtained polymers composite in an organic solvent. In this invention, a particle \*\*\*\*\*-strike which consists of a dissolved crystalline polymer, particles of metal or a metallic oxide beforehand distributed in a crystalline polymer, and metal powder is also included.

[0006]moreover -- others -- or [ that a place by which it is characterized carries out the evaporation solidification of the dissolved crystalline polymer ] -- or a thermodynamically unstable high polymer layer obtained by making it hyperquench, [ produce and ] Particles of metal or a metallic oxide atomized from a metal layer by heating the above-mentioned high polymer layer below by this melting temperature, and stabilizing a high polymer layer after sticking a metal layer to the surface of this high polymer layer are distributed in polymers, It is considered as a particle \*\*\*\*\*-strike by dissolving a polymers composite obtained by this in an organic solvent, This is applied on the surface of a substrate, and it heats under atmospheric pressure or decompression, and is also in a manufacturing method of a metal membrane using a particle \*\*\*\*\*-strike producing a metal membrane by making polymers in a \*\*-strike disassemble.

[0007]That is, in this invention, from drawing 1, as shown in drawing 4, it consists of a process of obtaining a polymers composite. First, it is 1st fabricating a high polymer layer in the

unstable state thermodynamically. A vacuum deposition method which heats, will dissolve, will evaporate a crystalline polymer in a vacuum, and will solidify the high polymer layer 2 on the ground 1 if this is said concretely, Or a crystalline polymer is dissolved above a melting temperature, and it supplies to liquid nitrogen etc. promptly with this state, and quenches, and a fusion quenching solidifying method etc. to which the high polymer layer 2 is made to adhere are on the ground 1.

[0008]Using the usual vacuum evaporator, by degree-of-vacuum [ of  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$  Torr ], and evaporation rate/of 0.1-100 micrometers, it is a part for 0.5-5-micrometer/preferably, and, in the case of a vacuum deposition method, the high polymer layer 2 can be obtained on the grounds 1, such as glass. In a fusion quenching solidifying method, a crystalline polymer is dissolved, it cools speed more than a critical cooling rate peculiar to these polymers, and the high polymer layer 2 is obtained. The obtained high polymer layer 2 is thermodynamically set in the unstable state, and shifts to an equilibrium situation along with the passage of time.

[0009]Crystalline polymers used by this invention are nylon 6, Nylon 66, Nylon 11, Nylon 12, the nylon 69, polyethylene terephthalate (PET), polyvinyl alcohol, a polyphenylene sulfide (PPS), etc., for example.

[0010]Then, said high polymer layer 6 which exists unstably thermodynamically is moved to a process which sticks the metal layer 3 on the surface, as shown in Drawing 3. The high polymer layer 2 is made to laminate the metal layer 3 at this process by a method of making the high polymer layer 2 vapor-deposit the metal 3 with a vacuum evaporator, or sticking a metallic foil and a metal plate to the high polymer layer 2 directly. As the metallic material, it is copper, gold, silver, platinum, iron, nickel, cobalt, tin, zinc, cerium, yttrium, etc., and especially copper is good.

[0011]A composite which the above-mentioned metal layer 3 and the high polymer layer 2 stuck is heated, and the high polymer layer 2 is made to shift to a stable state. At this process, the high polymer layer 2 with said metal layer is heated below to a melting temperature of a crystalline polymer in a thermostat. As a result, as shown in Drawing 4, metal of the metal layer 3, It becomes the particles 4 of metal of 100 nm or less or a metallic oxide more preferably, and particle diameter of 300 nm or less carries out diffusion osmosis into the high polymer layer 2, this state continues until the high polymer layer 2 eases thoroughly, that thickness also decreases and the metal layer 3 adhering to the high polymer layer 2 is lost eventually. (Refer to drawing 3 and drawing 4)

Therefore, in order for the metal layer 3 to serve as the particles 4 of metal or a metallic oxide altogether and to distribute to the high polymer layer 2, it is necessary to adjust the thickness.

[0012]Said particle 4 contains metal, such as gold, silver, and platinum, and metallic oxides, such as  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,  $\text{ZnO}$ , and  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

[0013]When the high polymer layer 2 is heated at this process, it turns out that the high

polymer layer 2 showed peculiar coloring by an interaction with the particles 4 of metal or a metallic oxide, and the particles 4 of metal or a metallic oxide have permeated into the high polymer layer 2. This color may change with particle diameter of a kind of metal or metallic oxide, metal, or a metallic oxide, and the kinds of polymers. Thus, the obtained polymers composite 5 is carrying out separation distribution, after the particles 4 have become independent, as shown in drawing 4.

[0014]The obtained polymers composite 5 is made a paste which made it mix and dissolve in organic solvents, such as metacresol, dimethylformamide, cyclohexane, and formic acid, and distributed the particles 4 uniformly as shown in drawing 5. Since particle diameter is small and an interaction with polymers exists, separation with polymers and precipitation do not produce particles in a paste. In this case, content of particles is 20 to 60 % of the weight preferably five to 80% of the weight. Metal powder can be used together with the polymers composite 5, and resistance can be lowered by this. In order to sinter where a gap of metal powder with large particle diameter and its circumference are surrounded, and to make between metal powder connect, resistance falls, and moreover, metal of a paste or the particles 4 of a metallic oxide make metal powder adhere to a substrate. This metal powder is copper, gold, silver, platinum, iron, nickel, cobalt, tin, zinc, cerium, yttrium, etc., that addition is 1 to 90 % of the weight, and particle diameter is 0.1-30 micrometers.

[0015]As shown in drawing 6 and drawing 7, this paste 6 Alumina, aluminum nitride, After applying to the substrate 7 which consists of silicon carbide, silicon nitride, sialon, barium titanate, PBZT, etc., by heating under atmospheric pressure or decompression and making polymers in a \*\*-strike disassemble, the particles 4 of metal or a metallic oxide are sintered, and the metal membrane 8 is produced on the substrate 7. After applying the paste 6 to the substrate 7, it is not necessary to dry but, and it is good to dry by 50-200 degreeC under ordinary pressure preferably, to remove a solvent, to be [ way ] good, and also to dry by bottom 150-200-degree of decompression C of 0.5 - 2Torr, and to remove a solvent. Although cooking temperature changes with particles 4, in  $\text{Cu}_2\text{O}$ , it is farther [ than 400-900degreeC and temperature to which it is 500-700degreeC preferably and melting of the usual copper powder is carried out ] low.

[0016]

[Function]The particles 4 of metal with a particle diameter of 300 nm or less or a metallic oxide contained in the paste 6 of this invention, Since particle diameter is small and an interaction with polymers exists, separation with polymers and precipitation do not take place in a paste, and it reacts to the substrate 7 at low temperature due to the fall of the melting point, and the firm metal membrane 8 with big bond strength is obtained. That is, due to low temperature, melting and since it sinters and a metal membrane is formed, the particles 4 under this paste 6 have little damage by the heat of the substrate 7 or the metal membrane 8, and their remaining

stress is small and cannot destroy them easily to external force. And the thickness of the metal membrane 8 can be adjusted also by changing the content and coverage of the particles 4.

[0017]Metal powder can be used together with the polymers composite 5, and resistance can be lowered by this. In order that this may sinter the metal of a paste, or the particles 4 of a metallic oxide where the gap of metal powder with large particle diameter and its circumference are surrounded, and it may make between metal powder connect, it is improving conductivity. And since the wrap particles 4 adhere metal powder to \*\*\*\*\* 7, it reacts to the substrate 7 firmly. For this reason, this paste 6 can produce conducting films, such as an electrode, wiring, and a circuit, easily, for example to up to a ceramics substrate.

[0018]

[Example]Next, a concrete example explains this invention still in detail.

Using one to Example 1 and comparative example 2 vacuum evaporator, 5 g of polymer pellets of Nylon 11 are put in a tungsten board, and it decompresses to  $10^{-6}$ Torr.

Subsequently, voltage was impressed, the tungsten board was heated in the vacuum, polymer was dissolved, and the high polymer layer of the vacuum evaporation film about 5 micrometers thick was obtained the speed for about 1-micrometer/with the degree of vacuum of  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$ Torr on the ground (glass plate) installed in the upper part of a mount. The molecular weight of this high polymer layer has become about 1 of said polymer pellets / two to 1/10.

[0019]The copper chip was put in the tungsten board, heating fusion was carried out, it vapor-deposited with the degree of vacuum of  $10^{-4}$  -  $10^{-6}$ Torr, and the copper vacuum evaporation film was made to adhere on a high polymer layer. This was taken out from the vacuum evaporator, in the thermostat held to 120 degreeC, it was neglected for 10 minutes and the composite was obtained. as a result -- this polymers composite --  $\text{Cu}_2\text{O}$  -- 40vol% -- containing, that size was 1-15 nm.

[0020]The above-mentioned polymers composite was dissolved in the metacresol, it was considered as the paste, this was applied to the field of  $1\text{-cm}^2$  of a substrate (aluminum nitride), this was heated in 10 minutes and under decompression with prescribed temperature, metallizing of the particles was carried out, and the metal membrane was produced. The X diffraction pattern was measured for the above-mentioned metal membrane using the thin film X-ray diffractometer (RINR1200 by Rigaku Corp.) of 1.0 degree of incidence angles. As shown in drawing 8, Nylon 11 does not exist, but moreover  $\text{Cu}_2\text{O}$  of particles is returned, the metal membrane which carried out metallizing generates Cu, and it turns out that it has grown to be a film with large crystallite size.

[0021]Two fields soldered in the size of 2 mm x 2 mm were provided on this metal membrane. The interval of these soldering parts is 5 mm. A lead 0.8 mm in diameter was attached to this

soldering part. Film strength measured the adhesion force of a substrate and a lead by spring measure, and the electric resistance value measured between these two leads by the digital multimeter. This result is shown in Table 1.

[0022]

[Table 1]

	実施例 1		
No.	1	2	3
加熱温度 (℃)	500	700	900
保持時間 (分)	10	10	10
電気抵抗 (Ω)	500	100	50
膜強度 (kgf)	2以上	2以上	2以上
基板との濡れ	良	良	良

[0023]When copper powder with a particle diameter of 5 micrometers was scattered over the field of 1-cm<sup>2</sup> of a substrate (nitriding aluminum) as the comparative example 1 and it heated with prescribed temperature, it was observed whether a metal membrane would be formed. 30 g of polymer pellets of Nylon 11 were dissolved in 50 g of metacresol as the comparative example 2, and 20 g of copper powder with a same particle diameter [ as this ] of 5 micrometers was mixed and pasted. It was observed whether this would be applied to the field of 1-cm<sup>2</sup> of a substrate (aluminum nitride), this would be heated in 10 minutes and under decompression with prescribed temperature, and a metal membrane would be formed. This result is shown in Table 2.

[0024]

[Table 2]



	比較例 1				比較例 2	
No.	1	2	3	4	1	2
加熱温度 (℃)	500	700	900	1200	700	1200
保持時間 (分)	10	10	10	10	10	10
電気抵抗 (Ω)	∞	∞	∞	∞	∞	∞
膜強度	膜形成 せず	膜形成 せず	膜形成 せず	膜形成 せず	膜形成 せず	膜形成 せず
基板との濡れ	×	×	×	×	×	×

[0025]According to this, by the paste of this invention, even if heated by 500 degreeC, although fused by 1200 degreeC in the copper powder of the comparative example, it condensed on the substrate and became a spherical shape, and it did not adhere to a substrate, but the particles of  $\text{Cu}_2\text{O}$  found on the substrate, being melting and that \*\*\*\* was bad, although it sintered and the metal membrane was formed.

[0026]The copper powder with a particle diameter of 5 micrometers used for the comparative example 1 was added 25% of the weight to the same polymers composite as example 2 Example 1, this was dissolved in the metacresol, and it was considered as the paste. Like Example 1, this was applied to the field of  $1\text{-cm}^2$  of a substrate (alumimium nitride), this was heated in 10 minutes and under decompression with prescribed temperature, and the metal membrane was produced. The characteristic of this metal membrane is shown in Table 3.

[0027]

[Table 3]

	実施例 2		
No.	1	2	3
加熱温度 (°C)	500	700	900
保持時間 (分)	10	10	10
電気抵抗 (Ω)	0.5	0.4	0.5
膜強度 (kgf)	2以上	2以上	2以上
基板との濡れ	良	良	良

[0028]according to this result -- Example 2 -- even if it uses the paste which contained copper powder like, there is conductivity at a temperature lower than the melting point of copper powder, and a metal membrane with large film strength is formed -- things can be carried out.  
[0029]

[Effect of the Invention]As mentioned above, in the manufacturing method of the metal membrane using the particle \*\*\*\*\*-strike and this which made the atomized metal or the metallic oxide in this invention contain. Since the particle diameter of particles is small and an interaction with polymers exists, in a paste Separation with polymers, In order that it becomes that where precipitation did not take place and was stabilized, and it may sinter, it may react a substrate top and the particles under this paste may form melting and a firm metal membrane with big bond strength at low temperature, there is little damage by the heat of a substrate or a metal membrane, and remaining stress is small and it is hard to destroy it to external force. And membranous thickness can be adjusted by changing the content of particles. Metal powder can also be included in this \*\*-strike, resistance can be lowered by this, and the metal membrane which moreover contains metal powder can be firmly adhered to a substrate. In the \*\*-strike which distributed  $\text{Cu}_2\text{O}$  as particles especially, there is an effect which conducting films, such as an electrode, wiring, and a circuit, can produce easily, for example to up to a ceramics substrate.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

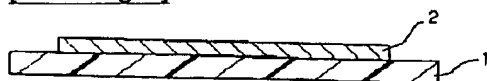
- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

---

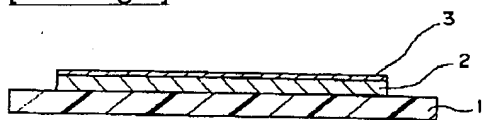
## DRAWINGS

---

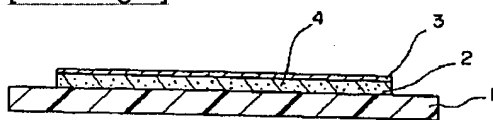
[Drawing 1]



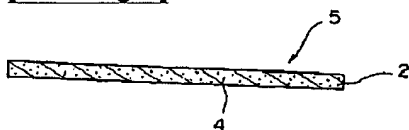
[Drawing 2]



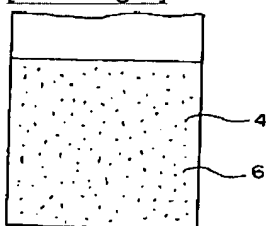
[Drawing 3]



[Drawing 4]



[Drawing 5]



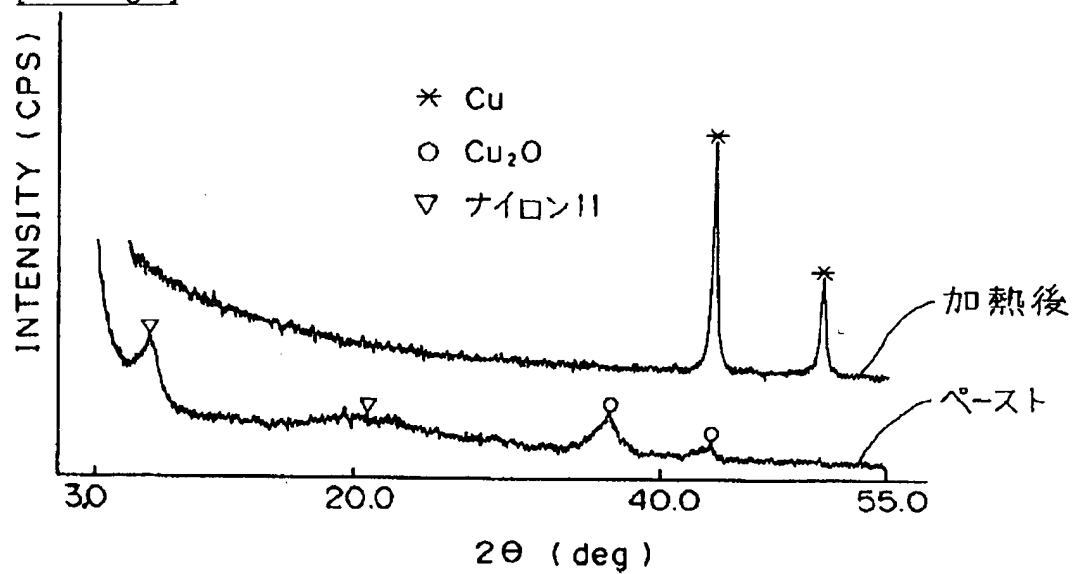
[Drawing 6]



[Drawing 7]



[Drawing 8]



[Translation done.]